

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012774119 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1999-580346/199949

XRAM Acc No: C99-168815

Composition for oxidation dyeing of keratinic fibers, especially human hair, containing a 3-amino azo derivative as direct dye

Patent Assignee: L'OREAL SA (OREA )

Inventor: COTTERET J; LANG G; MAUBRU M

Number of Countries: 085 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 9948465	A1	19990930	WO 99FR541	A	19990311	199949 B
<b>FR 2776186</b>	A1	19990924	FR 983454	A	19980320	199949
AU 9927332	A	19991018	AU 9927332	A	19990311	200009
EP 994692	A1	20000426	EP 99907684	A	19990311	200025
			WO 99FR541	A	19990311	
CZ 9904409	A3	20000412	CZ 994409	A	19990311	200026
			WO 99FR541	A	19990311	
BR 9904854	A	20000718	BR 994854	A	19990311	200042
			WO 99FR541	A	19990311	
CN 1258214	A	20000628	CN 99800309	A	19990311	200050
JP 2000513753	W	20001017	JP 99547835	A	19990311	200056
			WO 99FR541	A	19990311	

Priority Applications (No Type Date): FR 983454 A 19980320

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 9948465 A1 F 36 A61K-007/13

Designated States (National): AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH CN CU

CZ DE DK EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC

LK LR LS LT LU LV MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK

SL

TJ TM TR TT UA UG US UZ VN YU ZW

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR

IE IT KE LS LU MC MW NL OA PT SD SE SL SZ UG ZW

FR 2776186 A1 A61K-007/13

AU 9927332 A A61K-007/13 Based on patent WO 9948465

EP 994692 A1 F A61K-007/13 Based on patent WO 9948465

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI

LU MC NL PT SE

CZ 9904409 A3 A61K-007/13 Based on patent WO 9948465

BR 9904854 A A61K-007/13 Based on patent WO 9948465

CN 1258214 A A61K-007/13

JP 2000513753 W 31 A61K-007/13 Based on patent WO 9948465

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Abstract (Basic): WO 9948465 A1

NOVELTY - Oxidation hair dye compositions containing a 3-amino pyridine azo derivative of formula (I) as direct dye.

DETAILED DESCRIPTION - Compositions for oxidation dyeing of keratinic fibers, particularly human hair, comprising, in a suitable medium, (i) at least one heterocyclic oxidation base and (ii) at least one 3-amino pyridine azo derivative of formula (I) as direct dye:

B=a group of formula (Ia) or (Ib);

R=1-4 C alkyl;

R1=H, halogen such as Cl, Br or F, 1-4 C alkyl or 1-4 C alkoxy;

R2=H, 1-4 C alkyl or 1-4 C alkoxy;

R4=H, halogen such as Cl, Br or F, 1-4 C alkyl, nitro, amino or acyl(C1-C4)amino;

R3=H or R4 and R3 may together form an unsaturated 6-membered ring carrying an OH substituent which is chelated with one of the N atoms of azo group;

A=N(R5)(R6);

R5=H, 1-4 C alkyl, 1-4 C monohydroxyalkyl or 2-4 C polyhydroxyalkyl;

R6=H, 1-4 C alkyl, 1-4 C monohydroxyalkyl or 2-4 C polyhydroxyalkyl, phenyl ring or -CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>Na;

X=monovalent or divalent anion such as Cl, Br, F, I, OH, bisulfate, or alkyl(C1-C6)sulfate such as (m)ethylsulfate.

USE - For permanent dyeing of human hair.

ADVANTAGE - The combination of (I) with heterocyclic oxidation bases allows 'permanent' dyeing of human hair, and gives a rich palette of colors which give strong uniform coloration of the individual hair fibers from root to tip independently of differential sensitization of the hair fibers by external influences. The colors formed are resistant to light, weathering, washing, permanent waving treatments, perspiration and rubbing.

pp; 36 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - ORGANIC CHEMISTRY - Preferred Composition: The oxidation base is selected e.g. from pyridine derivatives, pyrimidine derivatives, pyrazole derivatives and their acid addition salts. The acid addition salts are selected e.g. from the hydrochlorides, hydrobromides, sulfates, tartrates, lactates and acetates. The tinctorial composition preferably contains 0.0005-12 (0.005-6) wt. % of the oxidation base and 0.001-10 (0.01-5) wt. % of the 3-aminopyridine azo derivative (I). The tinctorial composition may additionally contain one or more other couplers and/or benzenic oxidation bases and/or direct dyes different to the compounds (I). The tinctorial composition also comprises a suitable medium based on water or a mixture of water and an organic solvent. The tinctorial composition is used in conjunction with an oxidizing agent selected e.g. from H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, urea

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

peroxide, alkali metal bromates, persalts such as perborates and persulfates and enzymes such as peroxydases and oxydo-reductases with 2 electrons. The composition is applied to the hair e.g. at a pH of 3-12.

The hair dye composition is supplied e.g. in the form of a kit comprising one compartment containing the tinctorial composition and a second compartment containing the oxidizing agent.

Title Terms: COMPOSITION; OXIDATION; DYE; KERATINOUS; HUMAN; HAIR; CONTAIN;

AMINO; AZO; DERIVATIVE; DIRECT; DYE

Derwent Class: D21; E21; E24

International Patent Class (Main): A61K-007/13

International Patent Class (Additional): A61K-007/135

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): D08-B06; E21-A01; E21-B05; E21-C13; E21-C15; E26-C

Chemical Fragment Codes (M3):

\*16\* F012 F015 F431 H1 H101 H122 L943 M280 M320 M413 M510 M521 M530 M540

M782 M904 M905 Q252 Q313 Q317 RA0160-K RA0160-M

Chemical Fragment Codes (M4):

\*01\* F011 F013 F431 G013 G100 H103 H141 K0 K421 K534 L721 M123 M145 M210 M211 M272 M273 M281 M283 M320 M413 M510 M520 M521 M530 M531 M540 M620 M650 M772 M782 M904 M905 R023 W003 W030 W031 W111 W121 W132 W323 W335 W336 W526 W541 RA0T59-K RA0T59-M

\*02\* F011 F013 F431 G013 G100 H103 H141 H402 H482 K0 K421 K534 L721 M123 M145 M210 M211 M272 M273 M281 M312 M320 M322 M332 M342 M383 M392 M413 M510 M520 M521 M530 M531 M540 M620 M650 M772 M782 M904 M905 R023 W003 W030 W031 W111 W121 W132 W323 W335 W336 W526 W541

RA0T5E-K

RA0T5E-M

\*03\* F011 F013 F431 G020 G022 G221 H100 H141 H401 H441 K0 K421 K534 L721 M125 M145 M210 M211 M272 M273 M281 M320 M413 M510 M520 M521 M530 M531 M540 M620 M650 M772 M782 M904 M905 R023 W003 W030 W031 W111 W121 W132 W323 W335 W336 W526 W541 RA0T5P-K RA0T5P-M

\*04\* F011 F013 F431 G015 G100 H103 H141 H341 K0 K421 K534 L721 M123 M145 M210 M211 M272 M273 M281 M283 M320 M413 M510 M520 M521 M530 M531 M540 M620 M650 M772 M782 M904 M905 R023 W003 W030 W031 W111 W121 W132 W323 W335 W336 W526 W541 RA0T64-K RA0T64-M

\*05\* F011 F012 F015 F431 G013 G100 H103 H141 K0 K421 K534 L721 M123 M145 M210 M211 M240 M272 M273 M281 M283 M320 M413 M510 M520 M521 M530 M531 M540 M620 M650 M772 M782 M904 M905 R023 W003 W030 W031 W111 W121 W132 W323 W335 W336 W526 W541 RA0T6A-K RA0T6A-M

\*06\* F011 F013 F431 G013 G100 H1 H103 H141 K0 K5 K534 K7 K742 M1 M123 M145 M210 M211 M273 M282 M320 M413 M510 M521 M531 M540 M782 M904 M905 R023 W003 W030 W031 W111 W121 W132 W323 W335 W336 W526

W541

RA0T6B-K RA0T6B-M

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

\*07\* F011 F013 F431 G013 G100 H1 H100 H141 K0 K5 K534 K7 K742 M1 M123  
M145 M280 M320 M413 M510 M521 M531 M540 M782 M904 M905 R023 W003  
W030 W031 W111 W121 W132 W323 W335 W336 W526 W541 RA0T6C-K

RA0T6C-M

\*08\* F011 F013 F431 G013 G100 H1 H103 H141 H4 H402 H482 H8 K0 K5 K534 K7  
K742 M1 M123 M145 M280 M312 M322 M332 M342 M383 M392 M413 M510

M521

M531 M540 M782 M904 M905 R023 W003 W030 W031 W111 W121 W132 W323  
W335 W336 W526 W541 RA0T6D-K RA0T6D-M

\*09\* F011 F013 F431 G015 G100 H103 H141 K0 K421 K534 L721 M123 M145 M210  
M211 M212 M240 M272 M273 M281 M283 M320 M413 M510 M520 M521 M530  
M531 M540 M620 M650 M772 M782 M904 M905 R023 W003 W030 W031 W111  
W121 W132 W323 W335 W336 W526 W541 RA0T6E-K RA0T6E-M

\*10\* C035 C100 C720 C800 C801 C803 C804 C805 C806 C807 F011 F013 F431  
G015 G100 H1 H103 H141 K0 K5 K534 L7 L721 M1 M123 M145 M210 M211  
M214 M231 M240 M273 M281 M283 M320 M411 M510 M521 M531 M540 M640  
M782 M904 M905 R023 W003 W030 W031 W111 W121 W132 W323 W335

W336

W526 W541 RA0T6F-K RA0T6F-M

\*11\* F011 F013 F431 G015 G100 H103 H141 J011 J341 K0 K421 K534 L721 M123  
M145 M210 M211 M212 M262 M272 M273 M281 M283 M320 M413 M510 M520  
M521 M530 M531 M540 M620 M650 M772 M782 M904 M905 R023 W003 W030  
W031 W111 W121 W132 W323 W335 W336 W526 W541 RA0T6G-K RA0T6G-M

\*12\* F011 F013 F431 G010 G013 G100 H102 H141 K0 K421 K534 L721 M121 M123  
M143 M145 M210 M211 M272 M273 M281 M320 M413 M510 M520 M521 M530  
M532 M540 M620 M650 M772 M782 M904 M905 R023 W003 W030 W031 W111  
W121 W132 W323 W335 W336 W526 W541 RA0T6H-K RA0T6H-M

\*13\* F011 F013 F431 G017 G100 H101 H142 K0 K421 K534 L721 M123 M145 M210  
M211 M240 M272 M273 M281 M320 M413 M510 M520 M521 M530 M531 M540  
M620 M650 M772 M782 M904 M905 R023 W003 W030 W031 W111 W121 W132  
W323 W335 W336 W526 W541 RA0T6I-K RA0T6I-M

\*14\* F011 F012 F013 F015 F431 G010 G020 G022 G023 G111 G221 H1 H100 H102  
H103 H141 H4 H401 H402 H403 H404 H405 H441 H481 H482 H483 H484 H521  
H541 H600 H601 H602 H603 H621 H8 K0 K431 K5 K534 K742 L640 L699 L721  
L941 M1 M122 M125 M143 M145 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216

M231

M232 M233 M240 M272 M273 M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314  
M315 M320 M321 M322 M331 M332 M333 M334 M340 M342 M343 M344 M383  
M391 M392 M413 M510 M521 M531 M532 M540 M782 M904 M905 R023 W003  
W030 W031 W111 W121 W132 W323 W335 W336 W526 W541 0007-97202-K  
0007-97202-M

\*15\* F011 F012 F013 F015 F431 G010 G013 G015 G017 G100 H1 H100 H101 H102  
H103 H141 H142 H341 H401 H402 H403 H404 H405 H481 H482 H483 H484  
H521 H541 H600 H601 H602 H603 H608 H621 H641 J011 J341 K0 K431 K5  
K534 K742 L640 L699 L721 L941 M1 M121 M123 M143 M145 M210 M211 M212  
M213 M214 M215 M216 M231 M232 M233 M240 M262 M272 M273 M280 M281

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M320 M321 M322 M331 M332 M333  
M334 M340 M342 M343 M344 M383 M391 M392 M413 M510 M521 M531 M532  
M540 M782 M904 M905 R023 W003 W030 W031 W111 W121 W132 W323

W335

W336 W526 W541 0007-97201-K 0007-97201-M

Ring Index Numbers: ; 01183; 01183; 01183; 01183; 01183; 01183

Specific Compound Numbers: RA0T59-K; RA0T59-M; RA0T5E-K; RA0T5E-M;  
RA0T5P-K

; RA0T5P-M; RA0T64-K; RA0T64-M; RA0T6A-K; RA0T6A-M; RA0T6B-K; RA0T6B-M;  
RA0T6C-K; RA0T6C-M; RA0T6D-K; RA0T6D-M; RA0T6E-K; RA0T6E-M; RA0T6F-K;  
RA0T6F-M; RA0T6G-K; RA0T6G-M; RA0T6H-K; RA0T6H-M; RA0T6I-K; RA0T6I-M;  
RA0160-K; RA0160-M; RA0NNC-K; RA0NNC-M; R19987-K; R19987-M; RA0T55-K;  
RA0T55-M; RA0T56-K; RA0T56-M; RA0T58-K; RA0T58-M; RA0FHR-K; RA0FHR-M;  
RA0T6J-K; RA0T6J-M; RA0T6N-K; RA0T6N-M

Generic Compound Numbers: 0007-97202-K; 0007-97202-M; 0007-97201-K;  
0007-97201-M

Key Word Indexing Terms:

\*01\* 238886-0-0-0-CL 238891-0-0-0-CL 238901-0-0-0-CL 238916-0-0-0-CL  
238922-0-0-0-CL 238923-0-0-0-CL 238924-0-0-0-CL 238925-0-0-0-CL  
238926-0-0-0-CL 238927-0-1-0-CL, ST 238928-0-0-0-CL  
238929-0-0-0-CL 238930-0-0-0-CL 201766-0-0-0-CL 231567-0-0-0-CL  
70844-0-0-0-CL 238883-0-0-0-CL 238884-0-0-0-CL 238885-0-0-0-CL  
220891-0-0-0-CL 238931-0-0-0-CL 238934-0-0-0-CL 0007-97202-CL  
0007-97201-CL

?t 2/9/1

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication :

2 776 186

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

98 03454

⑤① Int Cl<sup>6</sup> : A 61 K 7/13

①②

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 20.03.98.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 24.09.99 Bulletin 99/38.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : LANG GERARD, COTTERET JEAN et  
MAUBRU MIREILLE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES ET PROCEDE DE TEINTURE  
METTANT EN OEUVRE CETTE COMPOSITION.

⑤⑦ L'invention a pour objet une composition pour la tein-  
ture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des  
fibres kératiniques humaines telles que les cheveux com-  
prenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins  
une base d'oxydation hétérocyclique, et au moins un dérivé  
de l'amino-3 pyridine à titre de colorant direct, ainsi que le  
procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition.

FR 2 776 186 - A1



## COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES ET PROCEDE DE TEINTURE METTANT EN OEUVRE CETTE COMPOSITION

L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres  
5 kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les  
cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une  
base d'oxydation hétérocyclique, et au moins un dérivé de l' amino-3 pyridine à titre  
de colorant direct, ainsi que le procédé de teinture mettant en œuvre cette  
composition.

10

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains  
avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant  
d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou  
paraaminophénols, des bases hétérocycliques, appelés généralement bases  
15 d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont  
des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits  
oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative  
à des composés colorés et colorants.

20 On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases  
d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces  
derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les  
métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

25 La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des  
coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

Il est également connu que pour faire encore varier les nuances obtenues et leur  
donner des reflets, on peut utiliser, en association avec les précurseurs de  
30 colorants d'oxydation et les coupleurs, des colorants directs, c'est à dire des  
substances colorées qui apportent une coloration en l'absence d'agent oxydant.

Ces colorants directs appartiennent pour leur très grande majorité à la famille des composés nitrés de la série benzénique et ont l'inconvénient, lorsqu'ils sont incorporés dans des compositions tinctoriales, de conduire à des colorations présentant une ténacité insuffisante, en particulier vis-à-vis des shampooings.

5

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

10

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

15

Il a déjà été proposé, notamment dans la demande de brevet FR-A-2 285 851, des compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques contenant l'association d'une base d'oxydation benzénique et d'un colorant direct de la famille des 3-amino pyridines. Cependant les colorations obtenues en mettant en œuvre de telles compositions ne sont pas entièrement satisfaisantes, notamment du point de vue de leur chromaticité et de leur ténacité.

20

Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures, capables de conduire à des colorations puissantes et chromatiques, peu sélectives et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les fibres, en associant au moins une base d'oxydation hétérocyclique, et au moins un dérivé de 3-amino pyridine convenablement sélectionné à titre de colorant direct.

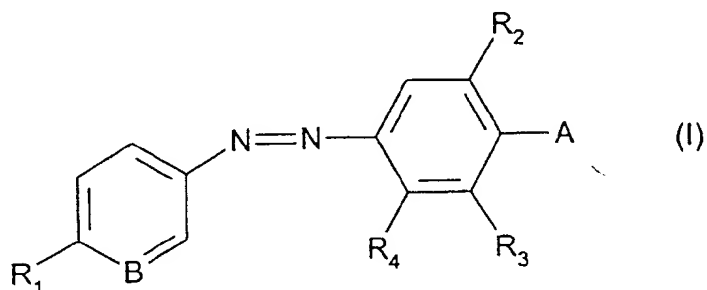
30

Cette découverte est à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

5

- au moins une base d'oxydation hétérocyclique, et
- à titre de colorant direct, au moins un dérivé de 3-amino pyridine choisi parmi les composés de formule (I) suivante :

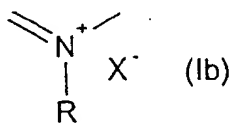
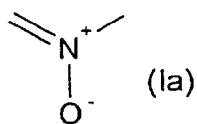


10

dans laquelle :

- B représente un groupement de formules (Ia) ou (Ib) suivantes :

15



20

- R représente un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ;
- $R_1$  représente un atome d'hydrogène ou d'halogène tel que le chlore, le brome ou le fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou alcoxy en  $C_1-C_4$  ;
- $R_2$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou alcoxy en  $C_1-C_4$  ;
- $R_4$  représente un atome d'hydrogène ou d'halogène tel que le chlore, le brome ou le fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , nitro, amino ou acyl( $C_1-C_4$ )amino ;

- $R_3$  représente un atome d'hydrogène ou bien  $R_4$  et  $R_3$  forment un cycle insaturé à 6 chaînons portant un substituant hydroxyle chélaté avec un des atomes d'azote de la double liaison azoïque :
- A représente un reste  $-NR_5R_6$  dans lequel  $R_5$  représente un atome d'hydrogène,  
5 un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$  ;  $R_6$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , un cycle phényle ou un radical  $-CH_2-SO_3Na$  ;
- $X^-$  représente un anion monovalent ou divalent et est de préférence choisi parmi  
10 un atome d'halogène tel que le chlore, le brome, le fluor ou l'iode, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl( $C_1-C_6$ )sulfate tel que par exemple un méthylsulfate ou un éthylsulfate.

La composition tinctoriale conforme à l'invention conduit à des colorations  
15 puissantes, chromatiques, présentant une faible sélectivité et d'excellentes propriétés de résistances à la fois vis à vis des agents atmosphériques tels que la lumière et les intempéries et vis à vis de la transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux. Ces propriétés sont particulièrement remarquables en ce qui concerne la chromaticité.

20

L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques mettant en œuvre cette composition tinctoriale.

La ou les bases d'oxydation hétérocycliques sont de préférence choisies parmi les  
25 dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la  
30 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

- Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-333 495, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, et leurs sels d'addition avec un acide, ainsi
- 5 que les dérivés pyrazolopyrimidiniques tels que la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine, la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine, le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol, le 3-amino 5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-
- 10 7-ol, le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol, le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, la 3-amino-7-β-hydroxyéthylamino-5-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-
- 15 éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N-7, N-7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.
- 20 Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets ou demandes de brevet DE 3 843 892, DE 4 133 957, DE 4 234 886, DE 4 234 887, FR 2 733 749, FR 2 735 685, WO 94/08969 et WO 94/08970, comme le 4,5-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino
- 25 3-méthyl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-tert-butyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-tert-butyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl
- 30 pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

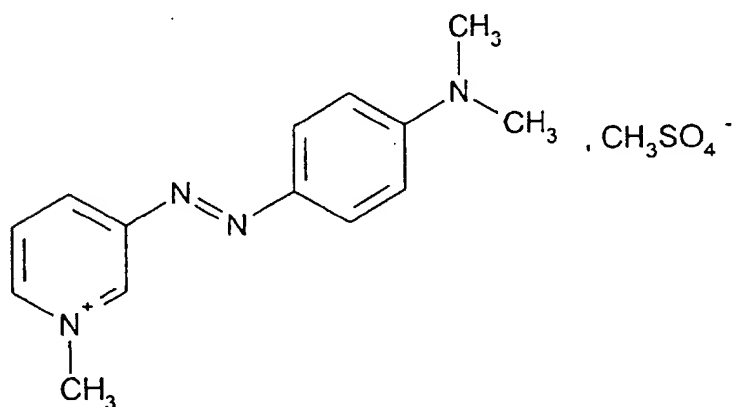


La ou les bases d'oxydation hétérocycliques représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale conforme à l'invention, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

5

Le ou les dérivés de 3-amino pyridine de formule (I) conformes à l'invention sont de préférence choisis parmi :

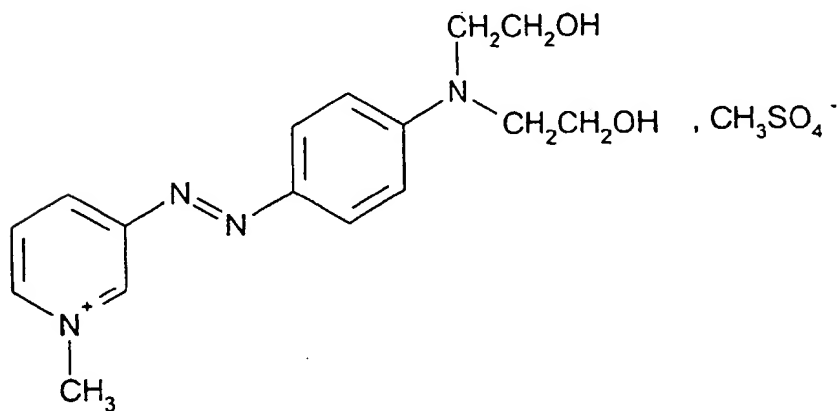
- le méthosulfate de diméthylamino-4' benzène azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de  
10 formule :



;

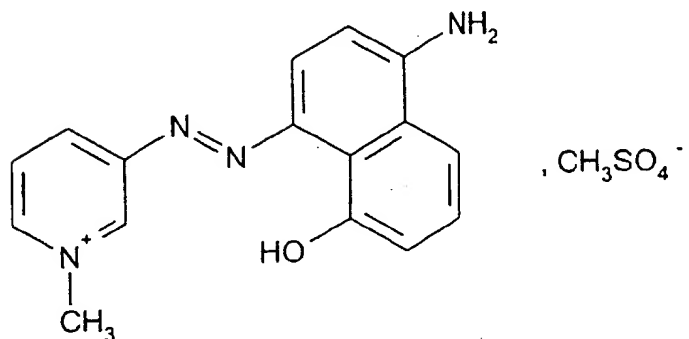
- le méthosulfate de bis-(β-hydroxyéthyl)amino-4'-benzène-azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule :

15

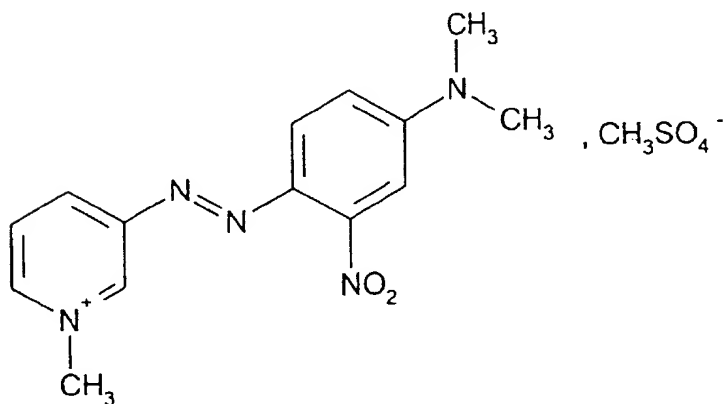


;

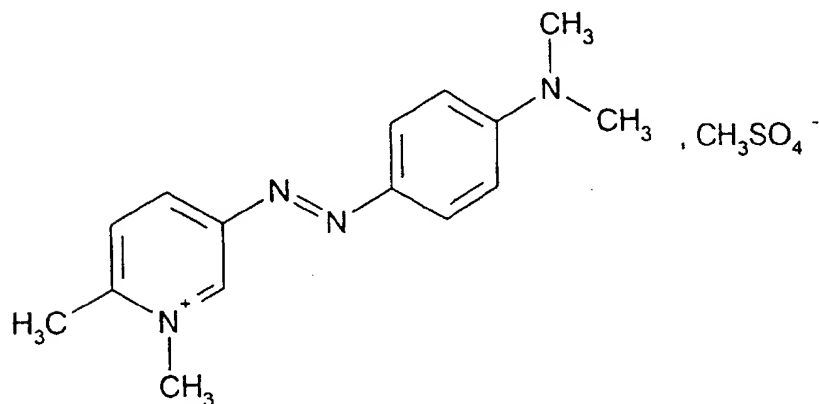
- le méthosulfate d' amino-4'-hydroxy-8'-naphtalène-azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule :



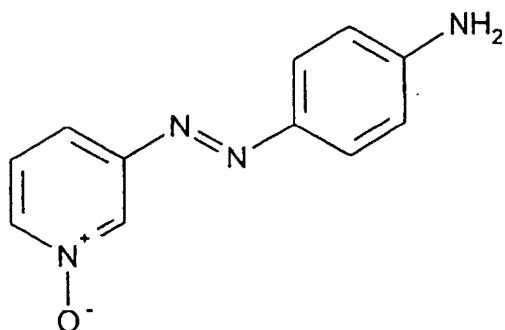
5 - le méthosulfate de diméthylamino-4'-nitro-2'-benzène-azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule :



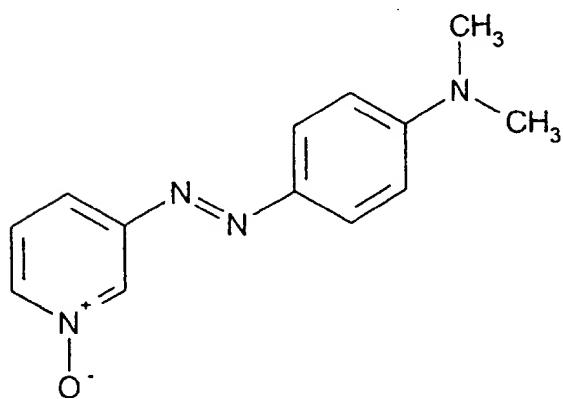
10 - le méthosulfate de diméthylamino-4'-benzène-azo-1' : 3-diméthyl-1,6-pyridinium de formule :



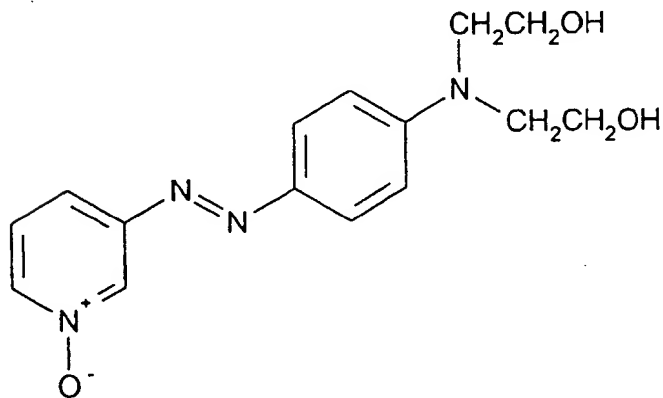
- l'4-amino-1'-azobenzène-3-pyridine N-oxyde de formule :



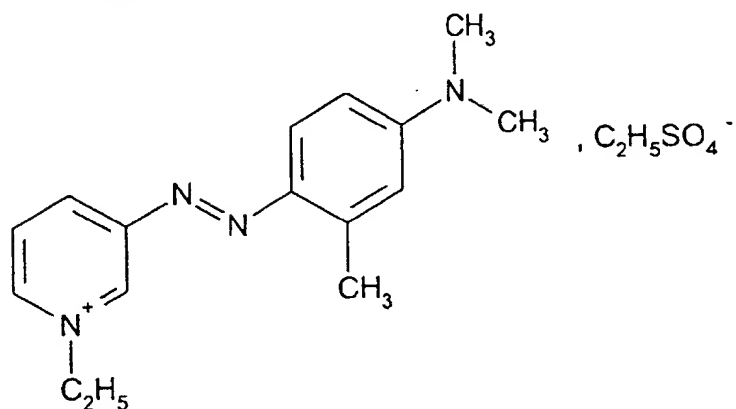
5 - la 4-(diméthylamino)-1'-azobenzène-3-pyridine N-oxyde de formule :



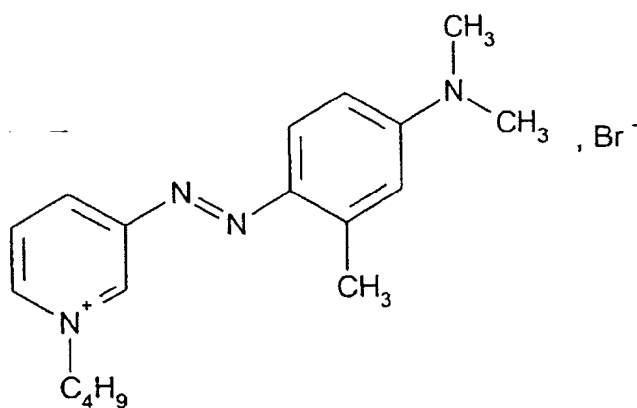
10 - la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino-4'-azobenzène-3-pyridine N-oxyde de formule :



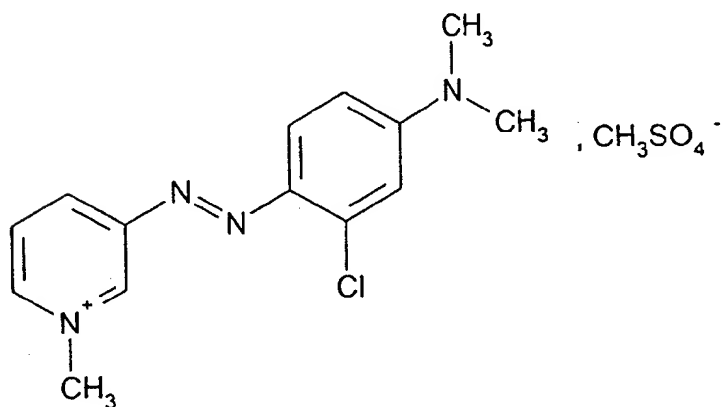
- l'éthosulfate de diméthylamino-4'-méthyl-2'-benzène-azo-1' : 3-éthyl-1-pyridinium de formule :



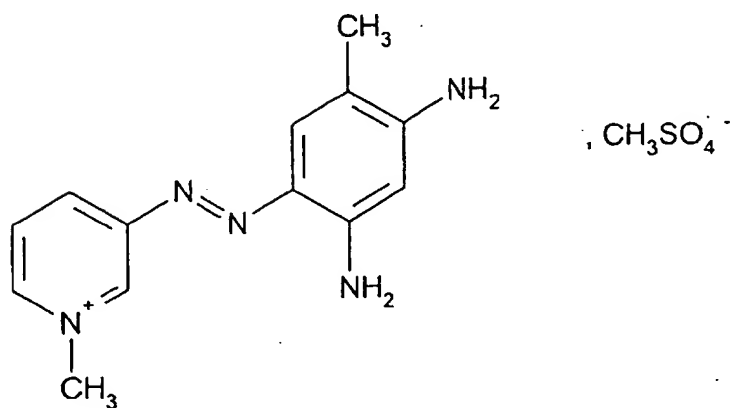
5 - le bromure de diméthylamino-4'-méthyl-2'-benzène-azo-1' : 3-butyl-1-pyridinium de formule :



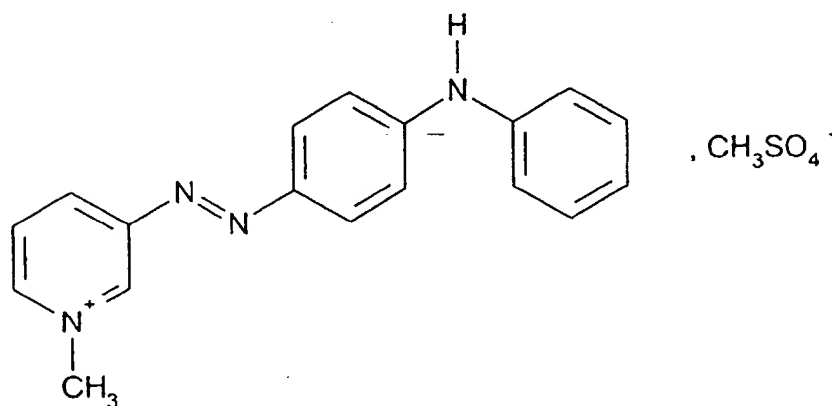
10 - le méthosulfate de diméthylamino-4'-chloro-2'-benzène-azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule :



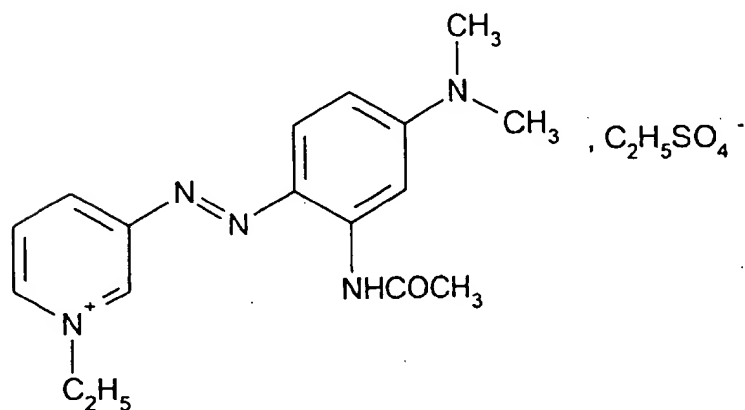
- le méthosulfate de diamino-2',4'-méthyl-5'-benzène-azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule :



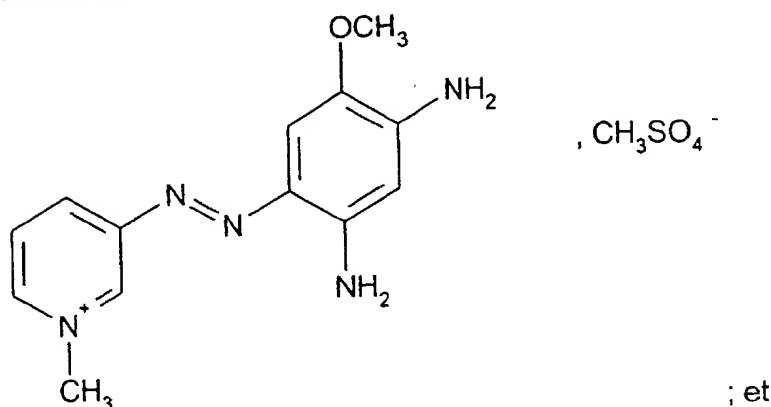
5 - le méthosulfate de phénylamino-4'-benzène-azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule



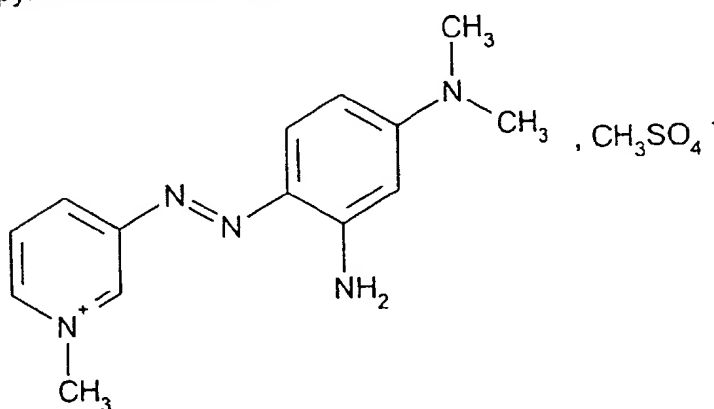
10 - l'éthosulfate d'acétylamino-2'-diméthylamino-4'-benzène-azo-1' : 3-éthyl-1-pyridinium de formule :



- le méthosulfate de diamino-2',4'-méthoxy-5'-benzène-azo-1' : 3-méthyl pyridinium de formule



5 - le méthosulfate d' amino-2'-diméthylamino-4'-benzène-azo-1' : 3-méthyl-1 pyridinium de formule :



10 Le ou les dérivés de 3-amino pyridine de formule (I) utilisés selon l'invention, représentent de préférence de 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,01 à 5 % en poids environ de ce poids.

15 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre contenir un ou plusieurs coupleurs et/ou une ou plusieurs bases d'oxydation benzéniques et/ou un ou des colorants directs différents des dérivés de 3-amino pyridine de formule (I), notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

Parmi les coupleurs pouvant être présents dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut notamment citer les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

5

Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs additionnels représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

- 10 Parmi les bases d'oxydation benzéniques pouvant être présentes à titre additionnel dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut notamment citer les paraphénylènediamines, les para-aminophénols, les orthoaminophénols et les bases doubles telles que les bis-phénylalkylènediamines.

15

Lorsqu'elles sont présentes, ces bases benzéniques représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale conforme à l'invention, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

20

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

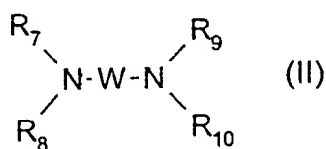
25

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on

- 30 peut par exemple citer les alcanols en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

- 5 Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 12 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.
- 10 Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.
- 15 Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines, le 2-méthyl 2-amino propanol ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (II) suivante :



- 20 dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> et R<sub>10</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

- 25 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux.



Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

5

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, éventuellement pressurisés, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

10

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

15 Selon ce procédé, on applique sur les fibres la composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

20

Selon une forme de mise en œuvre particulièrement préférée du procédé de teinture selon l'invention, on mélange, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une  
25 quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

30 L'agent oxydant présent dans la composition oxydante telle que définie ci-dessus peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde

d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, les peracides, les enzymes telles que les oxydo-réductases à 2 électrons, les peroxydases et les laccases. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

5

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement  
10 utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des  
15 cheveux et tels que définis précédemment.

La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres  
20 kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie  
25 ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

30 Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

## EXEMPLES

EXEMPLES DE TEINTURE COMPARATIFS 1 A 4

- 5 On a préparé les compositions tinctoriales suivantes (teneurs en grammes) :

EXEMPLE	1	2 (*)	3	4 (*)
Diméthylamino-4'-benzène-azo-1' : 3-pyridine N-oxyde (composé de formule (I))	0,5	0,5	-	-
Ethosulfate d'acétylamino-2'-diméthylamino-4'-benzène-azo-1' : 3-éthyl-1-pyridinium (composé de formule (I))	-	-	0,6	0,6
Dichlorhydrate de 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole (base d'oxydation hétérocyclique)	0,639	-	0,639	-
Paraphénylènediamine (base d'oxydation benzénique)	-	0,324	-	0,324
Méta-aminophénol (coupleur)	0,327	0,327	0,327	0,327
Support de teinture commun	(**)	(**)	(**)	(**)
Eau déminéralisée qsp	100 g	100 g	100 g	100 g

(\*) : Exemple comparatif ne faisant pas partie de l'invention

(\*\*) : Support de teinture commun :

10

- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol 4,0 g
- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol à 78 % de matières actives (M.A.) 5,69 g M.A.
- Acide oléique 3,0 g

15

- Amine oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendue sous la dénomination commerciale ETHOMEEN O12® par la société AKZO 7,0 g
- Laurylamino succinamate de diéthylaminopropyle, sel de sodium à 55 % de M.A. 3,0 g M.A.

	- Alcool oléique	5,0	g
	- Diéthanolamide d'acide oléique	12,0	g
	- Propylèneglycol	3,5	g
	- Alcool éthylique	7,0	g
5	- Dipropylèneglycol	0,5	g
	- Monométhyléther de propylèneglycol	9,0	g
	- Métabisulfite de sodium à en solution aqueuse à 35 % de M.A.	0,455	g M.A.
	- Acétate d'ammonium	0,8	g
	- Antioxydant, séquestrant	q.s.	
10	- Parfum, conservateur	q.s.	
	- Ammoniaque à 20 % de $\text{NH}_3$	10,0	g

15 Au moment de l'emploi, on a mélangé chacune des compositions tinctoriales décrites ci-dessus avec une quantité pondérale équivalente de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6% en poids) présentant un pH d'environ 3.

Chaque mélange résultant présentait un pH d'environ  $10 \pm 0,2$  et a été appliqué pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris à 90 % de blancs permanents.

20

Les cheveux ont ensuite été rincés à l'eau, lavés avec un shampoing standard, rincés à nouveau puis séchés.

25 La couleur des mèches a été évaluée avant et après la teinture, dans le système Munsell, au moyen d'un spectrophotomètre CM 2002 MINOLTA ®.

Selon la notation Munsell, une couleur est définie par la formule :

$$H V / C$$

30 dans laquelle les trois paramètres désignent respectivement la "Hue" ou nuance (H), la "Value" ou intensité (V) et le "Chroma" ou saturation (C), la barre oblique étant simplement une convention et ne désignant pas un ratio.

La montée de la coloration  $\Delta E$  peut être calculée en appliquant l'équation de Nickerson :

$$\Delta E = 0.4C_0dH + 6dV + 3dC$$

- 5 telle que décrite par exemple dans "Journal of the Optical Society of America", vol.34, N°. 9, Sept 1944, pages 550-570.

Dans cette équation,  $\Delta E$  représente la différence de couleur entre deux mèches, (dans le cas présent la montée de la coloration), dH, dV, et dC représente la  
10 variation en valeur absolue des trois paramètres H, V, et C,  $C_0$  représentant la saturation de la mèche par rapport à laquelle on veut évaluer la différence de couleur.

Plus la valeur de  $\Delta E$  est importante, plus la différence de couleur entre les deux  
15 mèches est importante, et dans le cas présent, plus la montée de la coloration est importante. --

Les résultats figurent dans le tableau ci-après :

20

Exemple	Couleur de la mèche avant teinture	Couleur de la mèche après teinture	Montée de la coloration			
			dH	dV	dC	$\Delta E$
1	3,3 Y 5,8 / 1,6	7,5 R 2,7 / 3,5	15,8	3,1	1,9	34,4
2 (*)	3,3 Y 5,8 / 1,6	1,2 YR 2,4 / 2,1	12,1	3,4	0,5	29,6
3	3,3 Y 5,8 / 1,6	1,5 R 2,6 / 3,3	21,8	3,2	1,7	38,3
4 (*)	3,3 Y 5,8 / 1,6	8,7 R 2,2 / 1,5	14,6	3,6	0,1	31,2

(\*) exemple comparatif ne faisant pas partie de l'invention

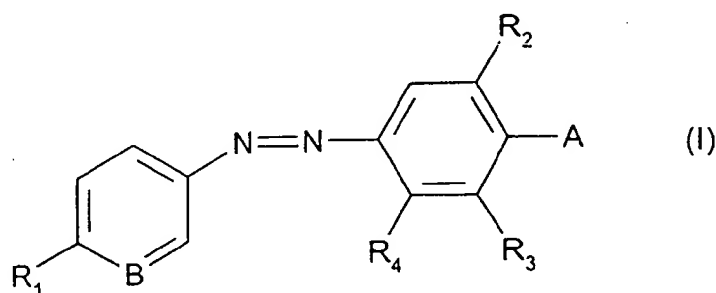
On constate que les compositions tinctoriales des exemples 1 et 3 conformes à l'invention, c'est à dire contenant l'association d'un colorant direct de formule (I), d'une base d'oxydation hétérocyclique et d'un coupleur conduisent à des colorations plus puissantes que les compositions tinctoriales des exemples 2 et 4  
5 ne faisant pas partie de l'invention dans la mesure où elles contiennent base d'oxydation benzénique à la place de la base d'oxydation hétérocyclique, et telles que décrites par exemple dans la demande de brevet FR-A-2 285 851.

## REVENDICATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait  
5 qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

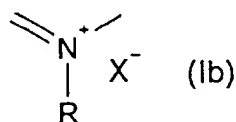
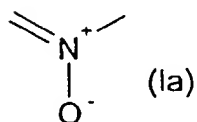
- au moins une base d'oxydation hétérocyclique, et
- à titre de colorant direct, au moins un dérivé de 3-amino pyridine choisi parmi les composés de formule (I) suivante :

10



dans laquelle :

15 - B représente un groupement de formules (Ia) ou (Ib) suivantes :



- R représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
- 20 - R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ou d'halogène tel que le chlore, le brome ou le fluor, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
- R<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
- R<sub>4</sub> représente un atome d'hydrogène ou d'halogène tel que le chlore, le brome ou  
25 le fluor, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, nitro, amino ou acyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino ;

- $R_3$  représente un atome d'hydrogène ou bien  $R_4$  et  $R_3$  forment un cycle insaturé à 6 chaînons portant un substituant hydroxyle chélaté avec un des atomes d'azote de la double liaison azoïque :
- A représente un reste  $-NR_5R_6$  dans lequel  $R_5$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$  ;  $R_6$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , un cycle phényle ou un radical  $-CH_2-SO_3Na$  ;
- $X^-$  représente un anion monovalent ou divalent et est de préférence choisi parmi un atome d'halogène tel que le chlore, le brome, le fluor ou l'iode, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl( $C_1-C_6$ )sulfate tel que par exemple un méthylsulfate ou un éthylsulfate.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation sont choisies parmi les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les dérivés pyridiniques sont choisis parmi la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

4. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les dérivés pyrimidiniques sont choisis parmi la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine, la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine, le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol, le 3-amino 5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol, le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol, le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, la 3-amino-7- $\beta$ -hydroxyéthylamino-5-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, le



2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N-7, N-7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

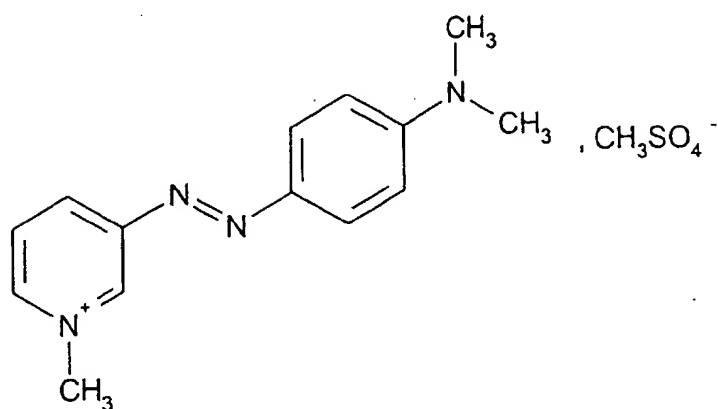
5. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les dérivés pyrazoliques sont choisis parmi le 4,5-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-tert-butyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-tert-butyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation hétérocyclique représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

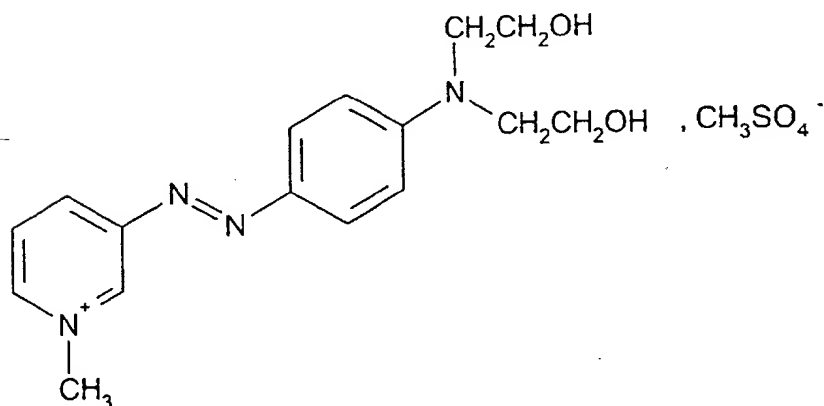
7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation hétérocyclique représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les dérivés de 3-amino pyridine de formule (I) sont choisis parmi :

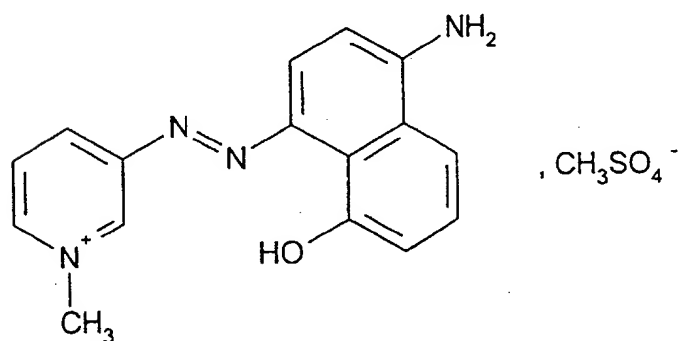
- le méthosulfate de diméthylamino-4' benzène azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule :



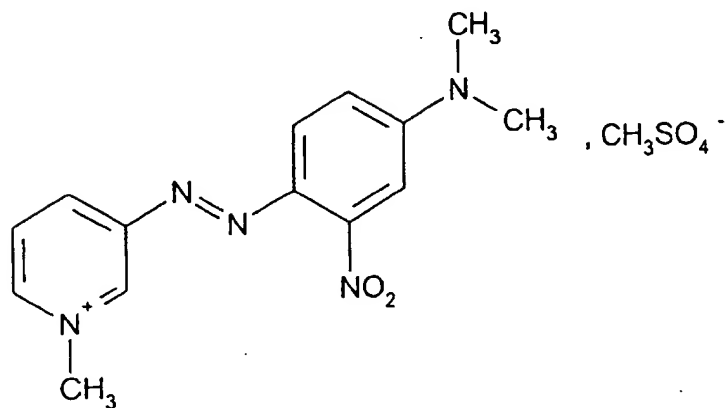
5 - le méthosulfate de bis-(β-hydroxyéthyl)amino-4'-benzène-azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule :



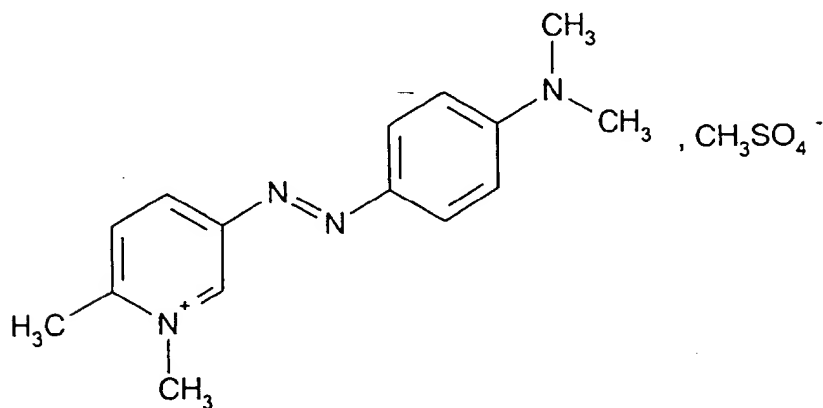
10 - le méthosulfate d'amino-4'-hydroxy-8'-naphtalène-azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule :



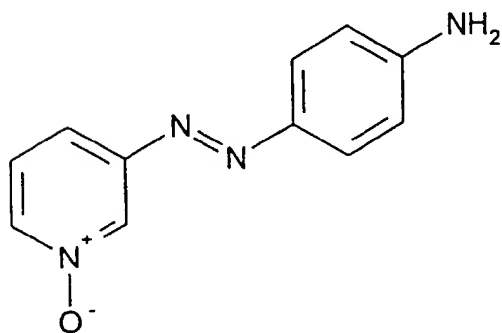
- le méthosulfate de diméthylamino-4'-nitro-2'-benzène-azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule :



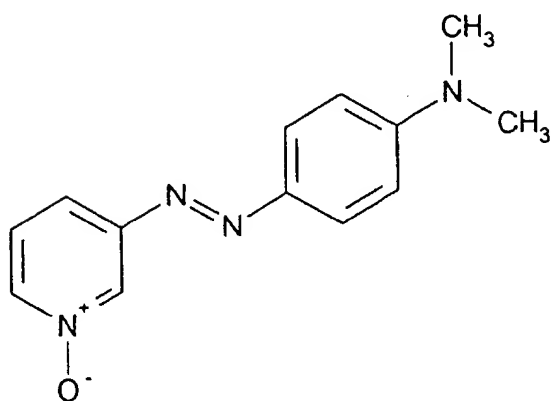
- 5 - le méthosulfate de diméthylamino-4'-benzène-azo-1' : 3-diméthyl-1,6-pyridinium de formule :



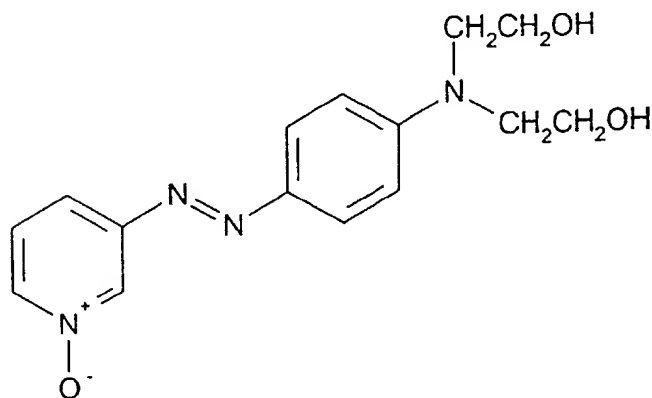
- 10 - l' amino-4'-benzène-azo-1' : 3-pyridine N-oxyde de formule :



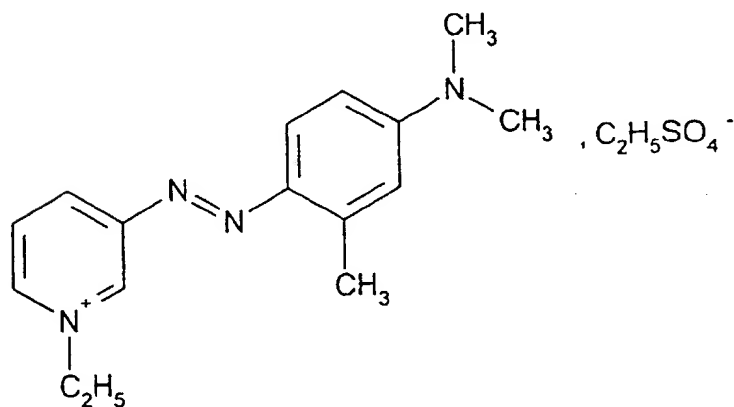
- la diméthylamino-4'-benzène-azo-1' : 3-pyridine N-oxyde de formule :



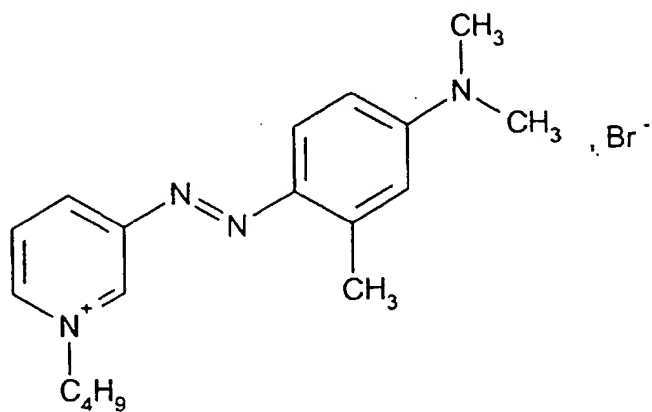
5 - la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino-4'-benzène-azo-1' : 3-pyridine N-oxyde de formule :



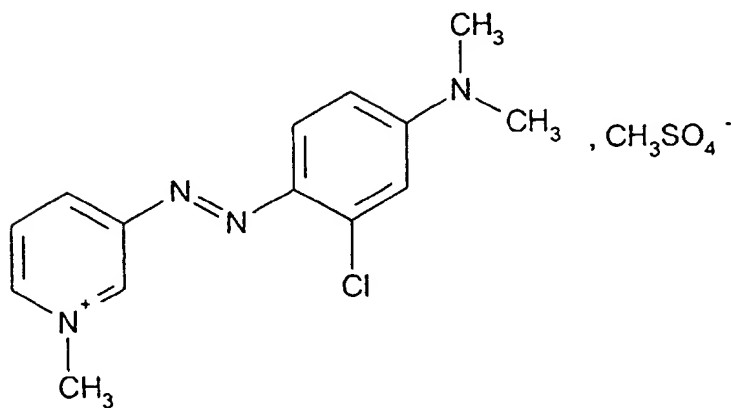
10 - l'éthosulfate de diméthylamino-4'-méthyl-2'-benzène-azo-1' : 3-éthyl-1-pyridinium de formule :



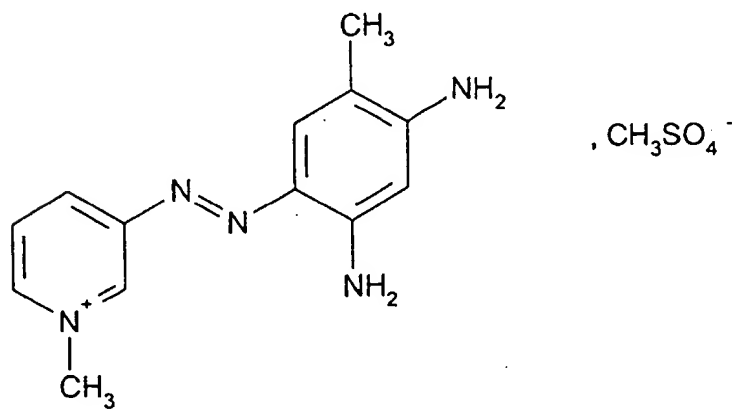
- le bromure de diméthylamino-4'-méthyl-2'-benzène-azo-1' : 3-butyl-1-pyridinium de formule :



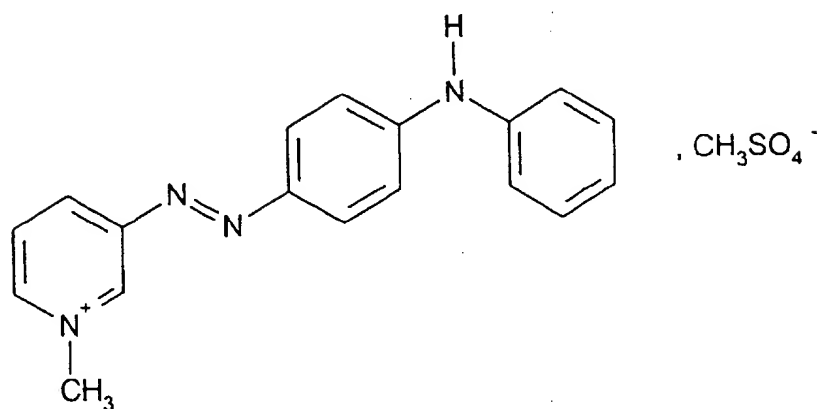
5 - le méthosulfate de diméthylamino-4'-chloro-2'-benzène-azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule :



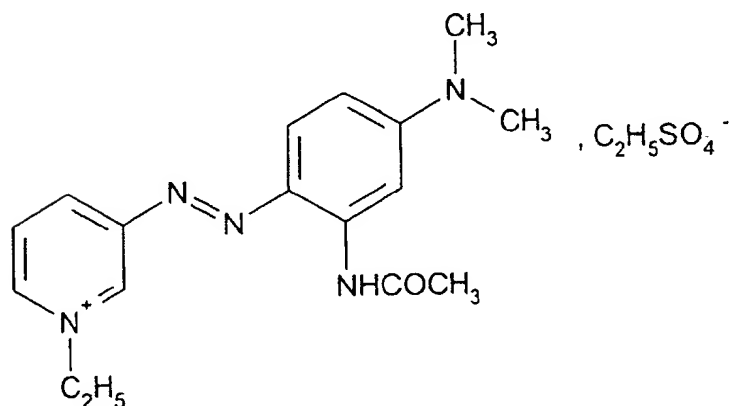
10 - le méthosulfate de diamino-2',4'-méthyl-5'-benzène-azo-1' : 3-méthyl-1 pyridinium de formule :



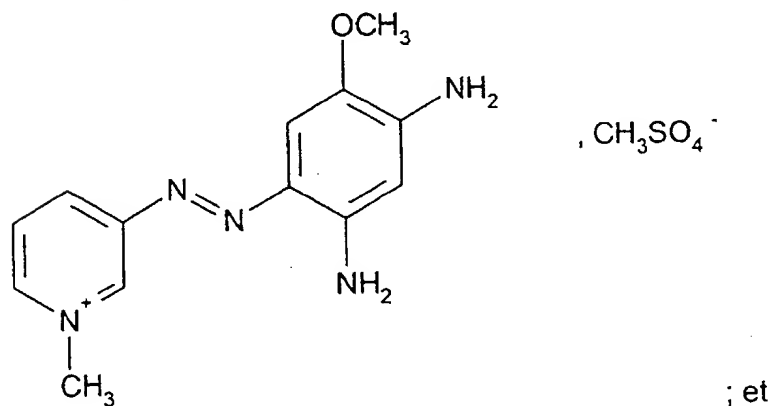
- le méthosulfate de phénylamino-4'-benzène-azo-1' : 3-méthyl-1-pyridinium de formule



5 - l'éthosulfate d'acétylamino-2'-diméthylamino-4'-benzène-azo-1' : 3-éthyl-1-pyridinium de formule :

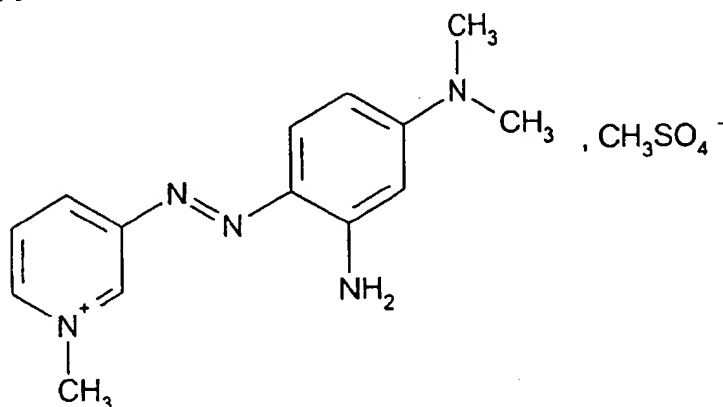


10 - le méthosulfate de diamino-2',4'-méthoxy-5'-benzène-azo-1' : 3-méthyl pyridinium de formule



; et

- le méthosulfate d' amino-2'-diméthylamino-4'-benzène-azo-1' : 3-méthyl-1 pyridinium de formule :



- 5 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les dérivés de 3-amino pyridine de formule (I) représentent de 0,001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 10 10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le ou les dérivés de 3-amino pyridine de formule (I) représentent de 0,01 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 15 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme un ou plusieurs coupleurs et/ou une ou plusieurs bases d'oxydation benzéniques et/ou un ou des colorants directs différents des dérivés de 3-amino pyridine de formule (I) tels que définis à la revendication 1.
- 20 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.

5 14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris 3 et 12.

10 15. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur lesdites fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 14, et que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement.

15

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé par le fait que l'agent oxydant présent dans la composition oxydante est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates, les percarbonates et persulfates, les peracides, et les enzymes.

20

17. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 14 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

25



**INSTITUT NATIONAL  
d la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE**

# RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 557799  
FR 9803454

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,Y	US 4 025 301 A (LANG GERARD) 24 mai 1977 * le document en entier *	1-17
Y	WO 97 39727 A (RONDEAU CHRISTINE ;OREAL (FR); ZEMORI NICOLE (FR)) 30 octobre 1997 * le document en entier *	1-17
A	EP 0 739 622 A (WELLA AG) 30 octobre 1996 * le document en entier *	1-17
A	DE 42 41 173 A (WELLA AG) 9 juin 1994 * le document en entier *	1-17
		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-top: 10px;"> DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6) </div> <div style="margin-top: 10px;">A61K</div>
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
21 janvier 1999		Sierra Gonzalez, M
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul</p> <p>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie</p> <p>A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général</p> <p>O : divulgation non-écrite</p> <p>P : document intercalaire</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention</p> <p>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.</p> <p>D : cité dans la demande</p> <p>L : cité pour d'autres raisons</p> <p>&amp; : membre de la même famille, document correspondant</p> </div> </div>		

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**